



Mikko Savolainen

Lyijyn, kadmiumin ja sinkin poisto jätteenpolton tuhkavedestä liukenemattoman metallikelaattorin avulla

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Insinöörityö
17.2.2011

Tekijä(t) Otsikko	Mikko Savolainen Lyijyn, kadmiumin ja sinkin poisto jätteenpolton tuhkavedestä liukenemattoman metallikelaattorin avulla
Sivumäärä Aika	26 sivua + 3 liitettä 28.11.2010
Tutkinto	insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	prosessien suunnittelu ja käyttö
Ohjaaja(t)	yliopistotutkija Sirpa Peräniemi lehtori Timo Meros
<p>Tämä työ tehtiin Itä-Suomen yliopiston biotieteiden laitoksella Kuopiossa. Tutkimuksen kohteena oli Lime, joka on työnimi orgaaniselle aineelle. Lime on liukenematon orgaanisiin liuottimiin ja veteen ja pystyy sitomaan metalleja itseensä koordinaatiosidoksin. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää voiko Limeä käyttää jätteenpoltosta tulleen tuhkaveden puhdistamiseen sinkistä, kadmiumista ja lyijystä.</p> <p>Tutkimuksessa on kokeiltu Limen vaikutusta eri olosuhteissa tuhkaveden kanssa. Tutkittavien metallien pitoisuuksia on mitattu liekki-AAS:llä, sekä joitain näytteitä on lähetetty Labtiumille ICP-AES-analyysiin. Valtaosan tehdyistä kokeista suoritin itse.</p> <p>Suoritettiin koesarja, jossa testattiin rautaylimäärän, kaksinkertaisen Lime-käsittelyn sekä pH:n vaikutusta tuhkavedessä, selvitettiin mahdollinen Limen optimimäärä sadassa millilitrassa tuhkavettä ja kokeiltiin käytetyn Limen regeneraatiota.</p> <p>Tuloksista ilmeni, että Lime sitoo aiheeseen liittyviä metalleja. Todettiin, että useampi käsittely edistää metallien erotusta, joka mahdollistaa tutkittujen metallien sitomisen rautaylimäärässä. Todettiin pH:n 4 olevan hyvä reaktiolle. Optimiksi sadalle millilitralle tuhkavettä todettiin saatiin noin 6 grammaa Limeä. Regeneraation huomattiin olevan mahdollista.</p> <p>Lime voi olla hyvä lisä raskasmetallipitoisten jätevesien käsittelyyn. Mahdollisesti Lime-käsittelyllä voidaan korvata ioninvaihtoprosessi.</p>	
Avainsanat	jätevesi, tuhkavesi, raskasmetalli, lyijy, kadmium, sinkki

Author Title	Mikko Savolainen Removal of lead, cadmium and zinc from the ash water of burned waste by an insoluble chelating agent
Number of Pages Date	26 + 3 appendices 28 November 2010
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructor Supervisor	Sirpa Peräniemi, University researcher Timo Meros, Lecturer
<p>This final year project was done at the Department of BioSciences of the University of Eastern Finland in Kuopio. The subject of the research was Lime, which is a working title for an organic substance. Lime is insoluble in organic solvents and water and is capable of creating coordinate bonds with metals. The goal of the research was to determine if Lime can be used to remove zinc, lead and cadmium from the ash water of burned waste.</p> <p>The research involved tests to see the reaction between Lime and ash water in different situations. The concentrations of the metals in question were analyzed with flame AAS and some of the samples were sent to Labtium for ICP-AES measurement. Most of the tests were made by the author of this project report.</p> <p>A series of tests were made to test the effect of excess iron, double Lime treatment and pH on the solution. Also a possible optimal amount of Lime in 100 ml of ash water and regeneration of used Lime was studied.</p> <p>The results showed that Lime bonds with the metals in question. It was discovered that using multiple Lime treatments furthers the removal of metals, which enables the removal of researched metals even when excess iron is present. It was found that a pH of 4 is good for the reaction. The optimal amount of Lime in 100 ml of ash water was found to be about 6 grams. Regeneration was discovered to be possible.</p> <p>Lime can be a good addition in the removal of heavy metals in sewage. Lime is a possible candidate for substituting the ion-exchange process.</p>	
Keywords	sewage, ash water, heavy metal, lead, cadmium, zinc

--	--

Sisällys

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenteet ja määritelmät

1	Johdanto	6
2	Lime	6
3	Kompleksointi ja kelaatio	7
4	Tuhkavesi	8
5	Raskasmetallit ja niiden ympäristövaikutukset	9
5.1	Lyijy	9
5.2	Kadmium	10
5.3	Sinkki	10
6	Raskasmetallien erotusmenetelmät	11
7	Tutkimus	11
7.1	Analyysimenetelmät	12
7.1.1	Atomiabsorptiospektrofotometria	12
7.1.2	Plasmaemissiospektrometria	14
7.2	Tuhkavedellä tehdyt kokeet ja tulokset	15
7.2.1	Rautaylimäärän ja kaksinkertaisen käsittelyn vaikutus	16
7.2.2	Kadmiumlisätyt näytteet	17
7.2.3	Limemäärän suurentaminen yhteen grammaan	17
7.2.4	Näytteiden ICP-AES -mittaukset	18
7.2.5	Limemassan suurentamisen ja tuhkaveden laimentamisen vaikutus	19
7.2.6	Regenerointi	20
7.3	Tutkimuksen ongelmat	21
7.4	Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset	22
8	Yhteenveto	24
	Lähteet	26
	Liitteet	
	Liite 1. pH:n vaikutus Pb-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen	
	Liite 2. pH:n vaikutus Cd-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen	
	Liite 3. pH:n vaikutus Zn-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen	

Lyhenteet ja määritelmät

AAS	<i>Atomiabsorptiospektrometria</i> . Analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää hyvin pieniä metallipitoisuuksia.
liekki-AAS	Atomiabsorptiospektrometri, jossa näyte atomisoidaan liekin avulla.
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> . Induktiivisesti kytketty plasma on plasmalähde, jota käytetään analyysimenetelmänä.
AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> . Analyysitekniikka, jolla voidaan havaita alkuainepitoisuuksia.
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i> . Etyleenidiamiinitetraetikkahappo tunnetaan sen kyvystä muodostaa kompleksiyhdiste useiden metallien kanssa.
LC ₅₀	<i>Lethal Concentration, 50 %</i> . Annos, joka tappaa puolet koe-eläimistä. Käytetään yleensä hengitetyistä kaasuista. Suhteutettu painoon.
LD ₅₀	<i>Lethal Dose, 50 %</i> . Annos, joka tappaa puolet koe-eläimistä. Käytetään yleensä ihon läpi tai nieltäisiin myrkkyihin. Suhteutettu painoon.
EC ₅₀	<i>Effective Concentration, 50 %</i> . Annos, joka aiheuttaa puolet vaikutuksesta.
ppm	<i>Parts per million</i> .
ppb	<i>Parts per billion</i> .

1 Johdanto

Tämä työ tehtiin Itä-Suomen yliopiston biotieteiden laitoksella Kuopiossa. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, voiko Limeä käyttää jätteenpoltosta tulleen tuhaveden puhdistamiseen sinkistä, kadmiumista ja lyijystä.

Lime on työnimi orgaaniselle aineelle, joka on liukenematon orgaanisiin liuottimiin ja veteen ja pystyy sitomaan metalleja itseensä koordinaatiosidoksin. Lime on Itä-Suomen yliopiston biotieteiden laitoksella työskentelevän Jouko Vepsäläisen työryhmän löytö ja tutkimuksen kohde.

Alunperin Limeä suunniteltiin käytettäväksi lääkekäyttöön, josta siirryttiin harkitsemaan muita käyttökohteita. Päädyttiin teollisuuteen ja vesien puhdistukseen. Jätevesien puhdistamista alettiin tutkia yhteistyössä Ekokemin kanssa, joka antoi useista eri kohteista tulleita jätevesiä. Tässä työssä tutkittu tuhka-vesi oli yksi näistä saaduista näytteistä.

Työni sijoittuu Lime-projektin käynnistysvaiheeseen. Limen käyttäytymisestä ei ollut vielä olemassa paljoa tietoa. Limen käyttäytymistä oli tutkittu vasta joillakin synteettisillä liuoksilla, todellisilla näytteillä kokeiluja ei ollut tehty.

2 Lime

Lime on rakenteeltaan orgaaninen suola, joka koostuu hiilestä, vedystä, typestä, hapesta ja fosforista. Yhdiste on puhtaudesta riippuen valkoinen, kiinteä, jauhe, joka ei liukene veteen tai orgaanisiin liuottimiin. Lime sitoo metalleja itseensä koordinaatiosidoksin. Metallit sitoutuvat erilailla eri pH-arvoissa. Esimerkkinä liitteissä 1, 2 ja 3 on pH:n vaikutus metallipitoisuuteen ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen.

Limen muodostama sidos syntyy hyvin nopeasti. Tarkkaa reaktioaikaa ei ole tutkittu, mutta sen tiedetään olevan välitön. [1].

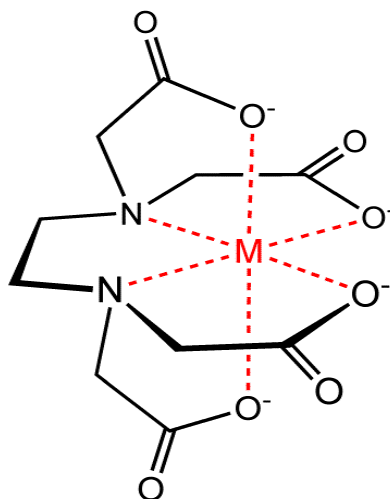
3 Kompleksointi ja kelaatio

Metallikompleksi syntyy, kun neutraali molekyyli tai ioni luovuttavat yhden tai useamman elektroniparin metalliatomille ja asettuvat sen ympärille. Metalliatomi on keskusatomi ja yhdistyneitä ryhmittymiä kutsutaan ligandeiksi. Kompleksilla voi olla sähkövaraus, jolloin kyseessä on kompleksioni. [2, s. 317].

Vedessä oleva metalli-ioni voi yhdistyä elektroninluovuttajan kanssa muodostaen kompleksiyhdisteen, tai koordinatiivisesti sidotun yhdisteen. Esimerkiksi kadmiumioni yhdistyy ligandin, syanidi-ionin, kanssa ja muodostaa kompleksionin, kuten alla [3, s. 64]:



Tässä tapauksessa syanidi-ioni on yksihampainen ligandi, eli se voi yhdistyä metalliin vain yhdestä kohtaa. Nämä kompleksit ovat vesistöissä verrattaen vähäpätöisiä vaikutukseltaan. Huomattavasti tärkeämpiä ovat kompleksiyhdisteet kelatiivisten aineiden kanssa. Kelatiivisella aineella on useampi kuin yksi atomi, johon metalli-ioni voi yhdistyä muodostaen rengasmaisen rakenteen. [3, s. 64].



Kuva 1. Metall-EDTA-kelaatti [2].

Rakenne-esimerkki metalli-ionin ja EDTA:n muodostamasta kelaatista on kuvassa 1.

Yleensä kelaatit ovat yksihampaisista ligandeista muodostuneita komplekseja kestävämpiä, koska kelatiivinen aine voi sitoutua metalli-ioniin useammassa kohdassa.

Useampi kelatoiva kohta lisää kelaatin kestävyyttä. [3, s. 65.] Kelatoiva aine on fyysiseltä rakenteeltaan kuin koura, joka tarttuu metalliin ja suojaa sen rakenteensa sisään estäen kontaktin muihin materiaaleihin [4, s. 44]. Metallikelaatit ovat rakenteiltaan moninaisia, mutta yksi tyypillinen ominaisuus on rengasmainen rakenne. Kompleksointi voi aiheuttaa metallin liukenemisen liukenemattomasta yhdisteestä. Liukenemattoman metallikompleksin muodostamisella voidaan poistaa metalleja liuoksesta. [3, s. 65.]

Kelatoivat aineet ovat mahdollisia ja ongelmallisia jätteitä vesissä. Komplekseja muodostavat aineet voivat irrottaa raskasmetalleja putkistoista ja raskasmetallikerääntymistä ja muuttaa ne liukeneviksi yhdisteiksi, mikä aiheuttaa ongelmia tavanomaisissa biologisissa vedenpuhdistusmenetelmissä. Kelatoivat aineet vaikuttavat metallien hapetuslukuihin. Tämä vaikuttaa metallien muodostamiin suojakerroksiin, esimerkiksi oksideihin, jatkuvasti liuottaen niitä. Metalli korrodoituu vapaasti ja lisää raskasmetallipitoisuuksia nesteessä. [3, s. 66, 82.]

Ketjurakenteelliset polyfosfaatit ovat hyviä kelatoivia aineita. Rengasrakenteiset fosfaatit, joissa on vuorotellen P- ja O-atomeja rengasmaisessa rakenteessa, muodostavat heikompia komplekseja kuin ketjurakenteiset polyfosfaatit [3, s. 80].

4 Tuhkavesi

Tutkittu jätevesi on Ekokemiltä saatu noin 1 kg tuhkaerä, joka on sekoitettu 10 litraan vettä. Näyte on toimitettu valmiiksi märkänä, sillä pölyävä tuhka on esimerkiksi hengitettynä vaarallista. Tuhka koostuu poltetun jätteen tuhkista ja savukaasujen puhdistukseen käytetystä kalkista. Kyseinen tuhkavesi sisältää analyysin mukaan suuria pitoisuuksia muun muassa alumiinia, kalsiumia, kaliumia, magnesiumia, fosforia, lyijyä, rikkiä, piitä, strontiumia ja sinkkiä. Tuhkan koostumus vaihtelee poltettavan jätteen mukaan.

5 Raskasmetallit ja niiden ympäristövaikutukset

Käsittelen tässä tutkimuksen kohteena olevia raskasmetalleja eli lyijyä, kadmiumia ja sinkkiä. Nämä metallit valikoituivat tutkimuksen kohteeksi, koska ne ovat joko hyvin haitallisia ympäristölle taikka vaikeasti erotettavia liuoksesta. Alla on lueteltu yleistietoa kunkin metallin luontoon leviämisen syistä, mihin kyseiset metallit kertyvät ja minkälaisia haittavaikutuksia niillä voi olla.

Metalli on raskasmetalli, kun sen tiheys on suurempi kuin 5 g/cm^3 . Lyijy ja kadmium ovat ympäristön kannalta ongelmallisia. Sinkki, vaikkakin pieninä annoksina tärkeä hivenaine, aiheuttaa suurina pitoisuuksina haittaa ympäristölle. [3, s. 181-182; 5; 6.]

5.1 Lyijy

Valtaosa korkeista lyijypitoisuuksista ympäristössä on ihmisen toiminnasta johtuvia. Lyijy pysyy ympäristössä pintakerroksissa ja sitoutuu vahvasti maahan tai vesistöissä sedimenttiin. Lyijypitoisuudet voivat kerääntyä saastuneilla alueilla kasveihin ja eläimiin. [7.]

Lyijy kertyy ihmisen ravintoketjussa erityisesti kasveihin ja nisäkkäisiin. Lyijyn on varmistettu aiheuttavan eläimille syöpää. LC_{50} (96 h) kalalle on 19-26 mg/l ja vesikirpulle EC_{50} (48h) on 0,3 mg/l. [8.]

Lyijy kulkeutuu kehoon päästyään veren mukana pehmytkudoksiin ja sisäelimiin. Viikkojen kuluttua valtaosa lyijystä on kulkeutunut luustoon. Luustossa oleva lyijy voi pysyä siellä vuosikymmeniä, irrotten verenkiertoon ja sisäelimiin esimerkiksi luunmurtumien tai ikääntymisen seurauksena. [7.]

Lyijylle altistumisen katsotaan aiheuttavan vaaraa perimälle, sikiölle tai lisääntymiselle [9]. Akuutti lyijymyrkytys aiheuttaa vakavaa vajaatoimintaa munuaisissa, lisääntymiselimissä, maksassa, aivoissa ja keskushermostossa. Ympäristövaikutuksena lyijy saattaa aiheuttaa älyllistä jälkeenjääneisyyttä lapsissa. Lievä myrkytys aiheuttaa anemiasia, päänsärkyä, lihaskipua ja yleistä väsymyksen tunnetta. [3, s. 183-184.]

5.2 Kadmium

Suuret kadmiumpitoisuudet aiheutuvat ihmisen takia. Esimerkkinä kadmiumlähteistä on metallin kaivu ja jalostus, fossiilisten polttoaineiden käyttö ja jätteiden poltto. Luonnossa kadmium sitoutuu orgaanisiin aineisiin, josta se kertyy kasveihin ja kertyy ravintoketjuun. Vedessä kadmiumin liukenevat yhdisteet pysyvät vedessä ja liukenemattomat yhdisteet imeytyvät sedimenttiin. [10.]

Kadmium päätyy elimistöön pääosin tupakoinnin ja ruoan mukana. Valtaosa kadmiumista kulkeutuu elimistössä munuaisiin ja maksaan, joissa se pysyy useita vuosia. Pieni määrä kadmiumista poistuu kehosta luonnollisia reittejä pitkin. Keho pystyy muuttamaan osan kadmiumista vaarattomaan muotoon. Hengitetty ja syöty kadmium kertyy munuaisiin ja voi ajan kuluessa aiheuttaa munuaisten tuhoutumista. Pitkä altistuminen matalille kadmiumpitoisuuksille voi myös aiheuttaa luuston heikkenemistä. Kadmium on luokiteltu syöpäsairauden vaaraa aiheuttavaksi. LD₅₀-arvo suun kautta rotalla on 2330 mg/kg ja ihon kautta kaniinilla 8 mg/l. LC₅₀ (96 h) kalalle on 0,004-11,2 mg/l ja EC₅₀ (48 h) vesikirpulle on 0,005 mg/l. [10; 11.]

Kemiallisesti kadmium muistuttaa sinkkiä. Akuutti kadmiummyrkytys aiheuttaa vakavia oireita, kuten esimerkiksi korkeaa verenpainetta, munuaisvahinkoa sekä kiveskudoksen ja punaisten verisolujen tuhoutumista. Uskotaan, että kadmiumin aiheuttamat fysiologiset muutokset johtuvat kemiallisesta samankaltaisuudesta sinkin kanssa. Kadmium saattaa ottaa sinkin paikan joissain entsyymeissä ja täten vaikuttaa entsyymin toimintaan. [3, s. 182-183.]

5.3 Sinkki

Sinkkiä kerääntyy ympäristöön luonnollisten reaktioiden ja ihmistoiminnan seuraamuksena. Vesistöissä sinkkiä voi kerääntyä kaloihin. Maalla sinkki pysyy maakerroksessa eikä liukene veteen. Sinkkiä voi kerääntyä myös muihin eläimiin, jos ne syövät sinkkipitoista maaperää tai juovat sinkkipitoista vettä. Sinkki on tärkeä hivenaine ja kaikki eläimet tarvitsevat sitä pieninä määrinä. [12.]

Sinkin normaali päiväsaanti on noin 8-11 mg. Sinkki on haitallista, jos sitä otetaan 10–15 kertaa suurempi määrä kuin normaali päiväsaanti. Liiallisesta sinkin saannista seuraa pahoinvointia ja oksentelua. Sinkin saannin lisäämisen on huomattu aiheuttavan kuparin imeytymisen vähentymistä jo pienempinä pitoisuuksina. Korkeiden sinkkipitoisuuksien nauttiminen useiden kuukausien ajan voi aiheuttaa anemiaa, tuhoa haimaan ja heikentää HDL-kolesteroliarvoja. Hengitettynä sinkkipöly aiheuttaa metallikuumetta. Huomattavaa on sinkin välitön myrkyllisyys kaloille, LC_{50} (96h) = 0,1–3,8 mg/l, ja vesikirpulle EC_{50} (48h) = 0,16 mg/l. [6; 12; 13.]

6 Raskasmetallien erotusmenetelmät

Teollisuuden jätevesien puhdistaminen voidaan jakaa kolmeen osaan: kemiallisiin, fysikaalisiin ja biologisiin menetelmiin. Raskasmetallien erottamiseen käytetään yleisesti kemiallisia ja fyysisiä menetelmiä.

Esimerkiksi raskasmetallipitoinen vesi voidaan puhdistaa kemiallisesti saostamalla. Saostuksessa puhdistettavan nesteen pH:ta säädetään niin, että raskasmetallit saostuvat. Saostetut metallit suodatetaan liuoksesta. Kemiallinen saostus on halpa menetelmä, mutta sillä voidaan vähentää metallipitoisuuksia luotettavasti vain noin 5 ppm tasolle. Saostuksen jälkeen vesi suodatetaan hiekan tai jonkin muun suodatukseen soveltuvan materiaalin avulla, minkä jälkeen metallipitoisuudet ovat alimmillaan noin 1-2 ppm. Parempi mutta kalliimpi fysikaalinen menetelmä on ioninvaihto. Ioninvaihto voidaan tehdä saostamisen jälkeen, jolloin päästään hyvin alhaisiin, noin 20-50 ppb, pitoisuuksiin. Koko puhdistustoimenpide voidaan suorittaa pelkästään ioninvaihdolla, ilman saostamista ja suodatusta, mutta tämä maksaisi enemmän kuin nämä toimenpiteet yhteensä. [4, s. 219-220.]

7 Tutkimus

Tutkimus suoritettiin Itä-Suomen yliopiston Kuopion tiloissa, Biotieteiden laitoksella. Tarkoituksena on selvittää, voiko Limeä käyttää kadmiumin, sinkin ja lyijyn erotusmenetelmänä jätteenpolton tuhavedestä.

Itse tehdyt analyysit on suoritettu liekki-AAS:llä. Joitain näytteitä lähetettiin Labtiumille ICP-AES:llä analysoitavaksi.

7.1 Analyysimenetelmät

7.1.1 Atomiabsorptiospektrofotometria

Analyysiin käytettiin Perkin Elmer 5100 -spektrometriä. Lamput olivat onttokatodilamppuja. Kantajakaasuna toimi ilma ja palavana kaasuna käytettiin asetyleeniä.

Atomiabsorptiospektrofotometria on analyysimenetelmä, jolla voidaan määrittää useita alkuaineita. Tekniikalla ei voida havaita yhdisteitä, vaan ne hajotetaan atomimuotoon yleisesti joko liekki- tai grafiittiuunitekniikalla. Aine voidaan analysoida, jos se absorboi aallonpituusalueella 190–900 nm. Absorptiospektrofotometriassa mitataan monokromaattisen valon transmittanssia (T) valoa absorboivan liuoksen läpi. Absorbanssi (A) määritellään seuraavasti:

$$A = -\lg T \quad (2)$$

Absorbanssin ja absorboivan aineen konsentraation (C) suhde saadaan Beerin laista

$$A = abC, \quad (3)$$

jossa a on aineelle ominainen absorptiokerroin ja b pituus näytteen läpi. [3, s. 707; 14, s. 15, 18; 15, s. 69-70.]

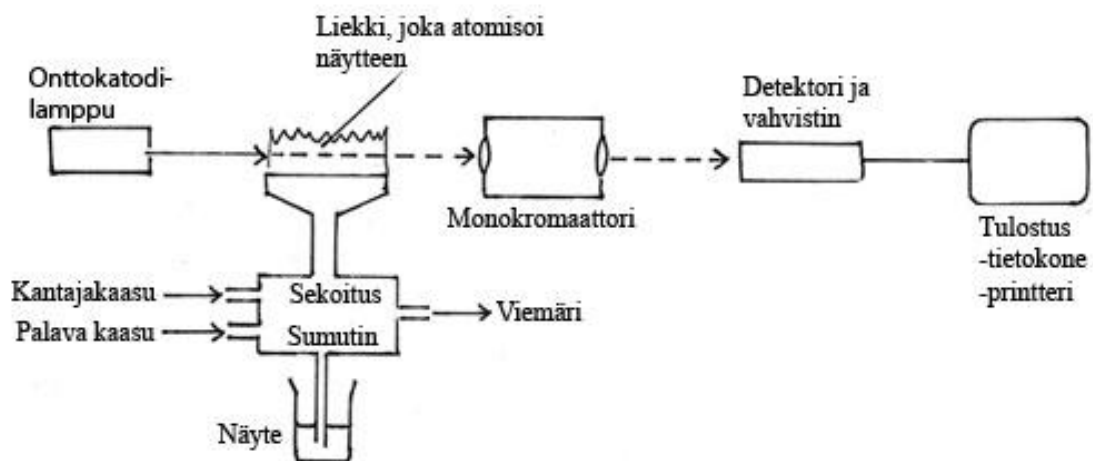
Toiminta

AAS-laitteissa on valonlähde, joka määräytyy analysoitavan alkuaineen mukaan. Tässä tapauksessa käytettiin onttokatodilamppuja. Lampussa on tutkittavaa alkuainetta. Lampun täyttökaasu, joka on pienessä paineessa olevaa argonia tai neonia, ionisoidaan

sähkövirralla. Ionit lentävät katodille, jossa on lampulle ominaista alkuainetta, virittäen atomit. Virittyneet atomit emittoivat niille tyypillistä valoa, jota näytteessä olevat atomit voivat absorboida. [3, s. 709; 14, s. 43-45; 15, s. 70-72.]

Valo ohjataan näytteeseen, joka atomisoidaan tässä tapauksessa liekillä. Tapahtuu Lambert-Beerin lain mukainen intensiteetin muutos. Liekin jälkeen on monokromaattori, jolla voidaan valita haluttu aallonpituus. Lampusta lähtevä mittaussvalo erotetaan näytteen lähettämästä säteilystä moduloimalla eli pulssittamalla mittaussvalo. Valomonistin ja -detektorin muuttama mittaussvalon sähkösignaaliksi, joka viedään tietokoneelle. [3, s. 709; 14, s. 38-51; 15, s. 70-72.]

Yksinkertaistetun piirroksen laitteiston rakenteesta voi nähdä kuvasta 2.



Kuva 2. AAS-laitteiston rakenne [16]

Näyte täytyy atomisoida. Atomisointi tehtiin tässä tapauksessa liekkitekniikalla. Näyte imetään kapillaariputkea pitkin sumuttimeen kantajakaasun aiheuttaman alipaineen avulla. Syntyy hienojakoinen aerosoli kantajakaasun kanssa, joka homogenisoidaan ja sekoitetaan palavaan kaasuun. Näytesumu johdetaan liekkiin, jossa kaasumuodossa olevat yhdisteet hajoavat atomeiksi. Valtaosa nesteestä poistuu viemäriin. [14, s. 55-56, 59; 15, s. 73.]

Standardit

Tutkittavista alkuaineista täytyy valmistaa standardiliuokset. Esimerkiksi lyijylle olen käyttänyt standardeja 2 mg/l, 5 mg/l ja 10 mg/l. Standardit mitataan ja saadaan standardisuora, jonka avulla näytteistä voidaan määrittää pitoisuudet.

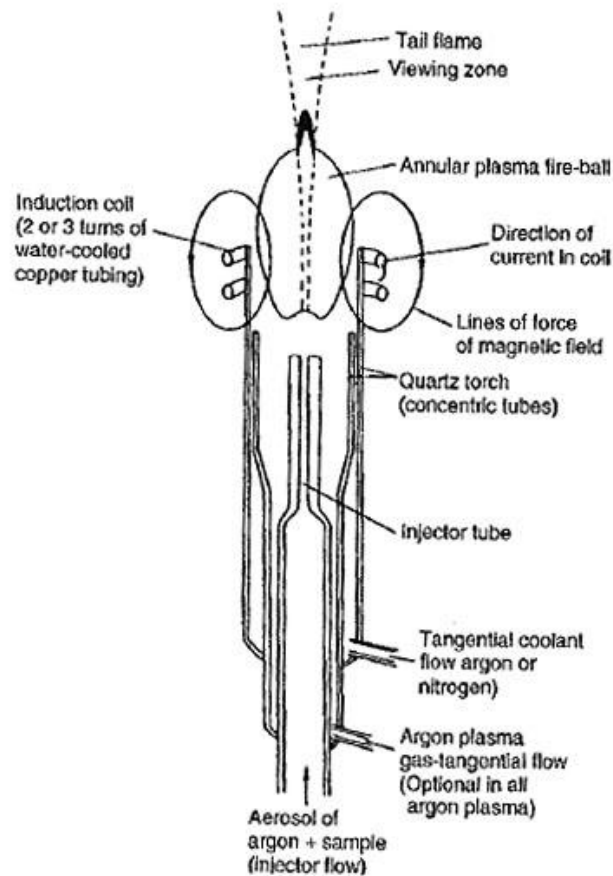
7.1.2 Plasmaemissiospektrometria

Näytteitä lähetettiin analysoitavaksi Labtium Oy:lle. Se suoritti analyysin ICP-AES:llä.

Plasmaemissiospektrometrian etuja ovat mahdollisuus mitata pieniä ja suuria pitoisuuksia samoilla asetuksilla sekä useiden alkuaineiden samanaikainen mittaus. Analyysissä liuosmuodossa oleva näyte johdetaan argonvirtauksessa aerosolina plasmasoihtuun. Liuotin haihtuu ja näyte atomisoituu sekä osin ionisoituu. Korkea lämpötila ja kineettinen energia aiheuttavat atomien ja ionien törmäyksiä, mikä johtaa virittymiseen. Viritystilän purkaus johtaa jokaiselle alkuaineelle ominaisen, useista aallonpitoisuuksista koostuvan säteilyn emittoitumiseen. Säteily jaetaan monokromaattorilla spektriin. Alkuaineet tunnistetaan emittoituvien spektriviivojen aallonpituuksista ja alkuaineiden pitoisuus selvitetään vertaamalla spektriviivan intensiteettiä standardin emittoimaan intensiteettiin. [3, s. 710-711; 14, s. 145; 15, s. 83.]

ICP-AES

Useista plasmatekniikoista yleisin on induktiivisesti kytketty plasma (ICP, Inductively Coupled Plasma). ICP luodaan kytkemällä radiofrekvenssigeneraattorin tuottama energia sopivaan kaasuun, esimerkiksi argoniin, magneettikentän avulla. Kolmituubinen kvartsisoihtu on aksiaalisesti kuparikäämissä. Sisimmässä tuubissa kulkee argonin ja näytteen aerosoli. Uloimman ja keskimmäisen tuubin kaasut virtaavat tangentiaalisesti ja aiheuttavat plasman jatkuvan pyörimisliikkeen, joka muodostaa plasman keskelle ”heikon pisteen”, johon näyte tuodaan. Rakenne tulee ilmi kuvasta 3. [9, s.83-84.]



Kuva 3. Poikkileikkaus ICP:n rakenteesta [4, s. 84]

Plasmasoihdusta data viedään spektrometriin, josta tieto prosessoidaan tietokoneelle [9, s. 94].

7.2 Tuhkavedellä tehdyt kokeet ja tulokset

Tutkittiin Limen toimivuutta tuhkaveden kanssa eri tavoin. Tuhkaveden mitattu pH oli noin 13. Kokeissa säädettiin pH:ta tilanteeseen sopivaksi. Suoritettiin koesarja, jossa testattiin rautaylimäärän, kaksinkertaisen Limekäsittelyn sekä pH:n vaikutusta tuhkavedessä, selvitettiin mahdollinen Limen optimimäärä sadassa millilitrassa tuhkavettä ja kokeiltiin käytetyn Limen regeneraatiota.

7.2.1 Rautaylimäärän ja kaksinkertaisen käsittelyn vaikutus

Aloitettiin kokeilemalla Limen toimivuutta tuhkavesinäytteen kanssa. Suodatettiin tuhkevettä ennen käsittelyä. Tätä varten tuhkavedestä mitattu pH, noin 13, säädettiin neutraaliksi, pH-arvoon noin 7. Koesarjaan sisältyi viisi koetta, jotka on kuvattu taulukossa 1.

Taulukko 1. Lime-käsittelyt

Koe nro	Käsittely
1	Yksi Lime-käsittely, 100mg Lime, 100 ml tuhkavesi, 1 vrk sekoitus, suodatus
2	Kaksi Lime-käsittelyä. Sama käsittely kuin kokeessa 1, mutta toistetaan käsittelyn jälkeen.
3	Yksi Lime-käsittely, joka tehdään 10 ml 1000 ppm Fe(III)-lisäyksen jälkeen
4	Kaksi Lime-käsittelyä rautalisäyksen jälkeen
5	Sama käsittely kuin 1, mutta näyte on suodattamaton ja sisältää kiintoainetta

AAS-määrittystä varten valmistettiin standardit. Standerdeina käytettiin kadmiumille 0,25 ppm, 0,5 ppm ja 1,0 ppm liuoksia, lyijylle 2 ppm, 5 ppm ja 10 ppm liuoksia ja sinkille 0,1 ppm, 0,5 ppm ja 1,0 ppm liuoksia.

Määritettiin kyseiset metallit AAS:llä. Saadut tulokset ovat kirjattuina taulukkoon 2.

Taulukko 2. Ensimmäisen koesarjan AAS tulokset

Koetunnus	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Poistunut (%)		
				Cd	Pb	Zn
Tuhkavesi	0,068	3,19	1,911			
1	0,074	1,088	1,275	0	66	33
2	0,06	0,679	0,905	12	79	53
3	0,053	3,804	1,428	22	0	25
4	0,056	3,689	1,393	18	0	27
5	0,066	1,368	1,768	3	57	7

7.2.2 Kadmiumlisätyt näytteet

Toistettiin kokeet 1 ja 2 kadmiumlisäyksellä ja vähennetyllä sekoitusajalla, koska haluttiin selvittää myös kadmiuminpoistoa ja huomattiin tuhkan veden kadmiumpitoisuuksien olevan alhaisia. 100 ppm kadmiumliuosta lisättiin kumpaankin kokeeseen 0,5 ml, jotta näytteen saataisiin noin 0,5 ppm kadmiumia. Sekoitusaikaa lyhennettiin huomattavasti, sillä arveltiin sekoitusajan lyhentämisellä olevan pieni vaikutus ja tulokset haluttiin saada vuorokauden sisään. Myös vertailunäytteeseen lisättiin kadmiumia. Kokeiden, Cd a, Cd 1 ja Cd 2, tulokset ovat taulukossa 3.

Taulukko 3. Kadmiumlisätyjen näytteiden AAS tulokset

Koetunnus	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Poistunut (%)		
				Cd	Pb	Zn
Cd a	0,597	3,19	1,898			
Cd I	0,579	0,807	1,876	3	75	1
Cd II	0,57	0,566	1,464	5	82	23

7.2.3 Limemäärän suurentaminen yhteen grammaan

Toistettiin kokeet 1-4, mutta laitettiin Limeä 1 g. Tulokset taulukossa 4.

Taulukko 4. 1 g limelisäytestin AAS tulokset

Koetunnus	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Poistunut (%)		
				Cd	Pb	Zn
1 g	0,08	0,545	0,43	0	83	77
2 g	0,085	0,906	1,48	0	72	23
3 g	0,093	3,205	1,317	0	0	31
4 g	0,086	0,38	0,173	0	88	91

7.2.4 Näytteiden ICP-AES-mittaukset

Lähetettiin useita käsittelemättömiä ja käsiteltyjä näytteitä ICP-määritettäväksi kahdessa erässä. Ensimmäisen erän myötä huomattiin kokeiden suorittamiseen vaikuttava ongelma, jota yritettiin korjata toisessa näyte-erässä.

Lähetettiin näytteet tuhkavedestä sekä yhden gramman Lime-lisäyskokeista. Saadut tulokset ovat työssä tutkittavien metallien osalta taulukossa 5.

Taulukko 5. Ensimmäisen näyte-erän ICP-AES-mittauksen tulokset

	Tuhkavesi	Lime			
		1 g	2 g	3 g	4 g
Cd (mg/kg)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb (mg/kg)	<0,1	0,2	0,5	1,2	<0,1
Zn (mg/kg)	1,23	0,34	1,32	1,14	0,05

Ensimmäisen erän jälkeen näytteitä on pyritty kestäväimään saostumisen vuoksi.

Otettiin 300 ml tuhkavettä ja lisättiin 100 ppm kadmiumliuosta 3 ml sekä 3 ml 6 M HNO_3 :a. Tarkoituksena oli liuottaa kiintoaineeseen saostuneet metallit liuokseen. Annettiin liuoksen sekoittua noin tunti, jonka jälkeen pH säädettiin hieman alle neljään (3,96) ja suodatettiin kiintoaines pois. Tehtiin kolme 100 ml rinnakkaisnäytettä, joihin lisättiin kuhunkin 1 g Limeä ja annettiin sekoittua noin 20 tuntia. Kestävöinnin jälkeen lähetettyjen näytteiden tulokset ovat taulukossa 6 ja itse suoritettujen AAS-mittausten tulokset on sisällytetty taulukkoon 7.

Taulukko 6. Toisen näyte-erän ICP-AES-mittauksen tulokset

	Tuhkavesi	1 g Lime-käsittely
Cd (mg/l)	0,1	<0,01
Pb (mg/l)	2,6	<0,1
Zn (mg/l)	18,4	3,01

7.2.5 Limen massan suurentamisen ja tuhkaveden laimentamisen vaikutus

Aikaisemman kokeen tuloksien takia päätettiin hyödyntää samaa käsittelyä optimimassan löytämiseen 100 ml:ssa tuhkavettä sekä tuhkaveden laimentamisen vaikutus. Tehtiin suurempi annos samoissa suhteissa ja annettiin metallien liueta useiden vuorokausien ajan sekoituksessa. Säädettiin pH hieman alle neljään (3,89) ja suodatettiin kiintoaines pois.

Limemäärän lisäyksissä tehtiin 2 g, 4 g, 6 g ja 10 g lisäykset 100 ml:aan käsiteltyä tuhkavettä. Annettiin sekoittua noin 20 tuntia.

Lisäyskokeiden tulokset ovat taulukossa 7.

Taulukko 7. Limen määrän nostamisen vaikutus

Lisätty LIME (g)	Ennen (laskettu) (ppm)	Jälkeen (ppm)	Poisto- %
Pb			
1	4,226	2,212333	48
2	5,597	0,501	91
4	5,597	0,264	95
6	5,597	0,2	96
10	6,93	0,57	92
Cd			
1	1,23	1,061333	14
2	1,486	0,966	35
4	1,486	0,958	36
6	1,486	0,899	40
10	1,085	0,841	22
Zn			
1	20,78	21,17333	0
2	18,56	11,85	36
4	18,56	8,328	55
6	18,56	4,207	77
10	21,23	4,657	78

Tuhkavesilaimennuskokeessa laimennettiin käsiteltyä tuhkevettä MilliQ-veteen suhteissa 1/3 ja 1/2. 100 ml:n laimennoksiin lisättiin 1 g Limeä. Annettiin sekoittua noin 20 tuntia.

Laimennuskokeiden tulokset löytyvät taulukosta 8.

Taulukko 8. Tuhkavesinäytteiden laimennuskokeet

Laimennos	Ennen (laskettu) (ppm)	Jälkeen (ppm)	Poisto-%
Pb			
100 %	4,23	2,21	48 %
50 %	2,80	0,09	97 %
33 %	1,87	0,12	94 %
Cd			
100 %	1,23	1,06	14 %
50 %	0,74	0,50	33 %
33 %	0,50	0,3	39 %
Zn			
100 %	20,78	21,17	0 %
50 %	9,28	7,73	17 %
33 %	6,19	3,98	36 %

7.2.6 Regenerointi

Kokeiltiin Limen regenerointia perustuen pH:n vaikutuksen muutokseen. Kyseiset metallit sitoutuvat Limeen heikosti hyvin happamassa liuoksessa, kuten voidaan nähdä liitteissä 1, 2 ja 3. Kokeilun tarkoituksena oli selvittää, irtoavatko metallit, jos käytetty Lime viedään happamaan liuokseen.

Käytettiin yhden gramman Lime-kokeissa käytettyä Limeä kokeessa. Lime suodatettiin imusuodatuksella pois tuhkavedestä. Saatu Lime laitettiin suodatinpaperinsa kanssa 100 ml:n 0,1 mol/l HCl-liuokseen. Annettiin liueta viikonlopun yli. Kokeet r 1-r 4 ovat rinnakkaisia, r 2,2 ja r 4,2 ovat kaksinkertaisen Lime-käsittelyn jälkimmäisestä käsittelystä saatuja Lime-kakkuja.

Liuoksesta määritettiin lyijy ja sinkki. Kadmiumia ei mitattu, sillä tiedettiin pitoisuuksien olevan hyvin pieniä. Saadut tulokset ovat taulukossa 9.

Taulukko 9. Ensimmäinen regeneraatiokoe

0,1 M HCl	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
r 1	0,36	0,03
r 2	0,33	0,10
r 3	0,37	0,09
r 4	0,35	0,07
r 2,2	0,32	0,13
r 4,2	0,05	0,02

Suodatettiin samat kakut pois happoliuoksesta ja laitettiin ne 100 ml:n 1,0 mol/l HCl-liuokseen sekoittumaan vuorokaudeksi. Tulokset ovat taulukossa 10.

Taulukko 10. Toinen regeneraatiokoe

1 M HCl	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
I g	1,14	0,39
II g	0,32	0,05
III g	0,32	0,06
IV g	1,05	0,06
2 II g	0,41	0,07
2 IV g	0,22	0,08

7.3 Tutkimuksen ongelmat

ICP-AES-tulosten tultua huomattiin, että metallien lähtöarvot ovat lähes olemattomia verrattuna omiin analyysihin. Huomattiin, että metallit saostuvat helposti hydroksideina liukenemattomaan muotoon hyytelömäiseksi sakaksi ja keräsaostumaan kiintoaineeseen. Tämän takia aloimme liuottaa metalleja tekemällä liuoksen happamaksi ja suodattamaan kiintoaineen pois. Tarkastimme myös kokeissa käyttämäämme pH:ta happamammaksi, jotta pystyisimme estämään metallien saostumista, mutta silti pysymään alueella, jolla Limen tunnetaan toimivan. Tästä johtuen tulokset ovat vaihtelevia, mutta niitä voidaan kuitenkin tulkita.

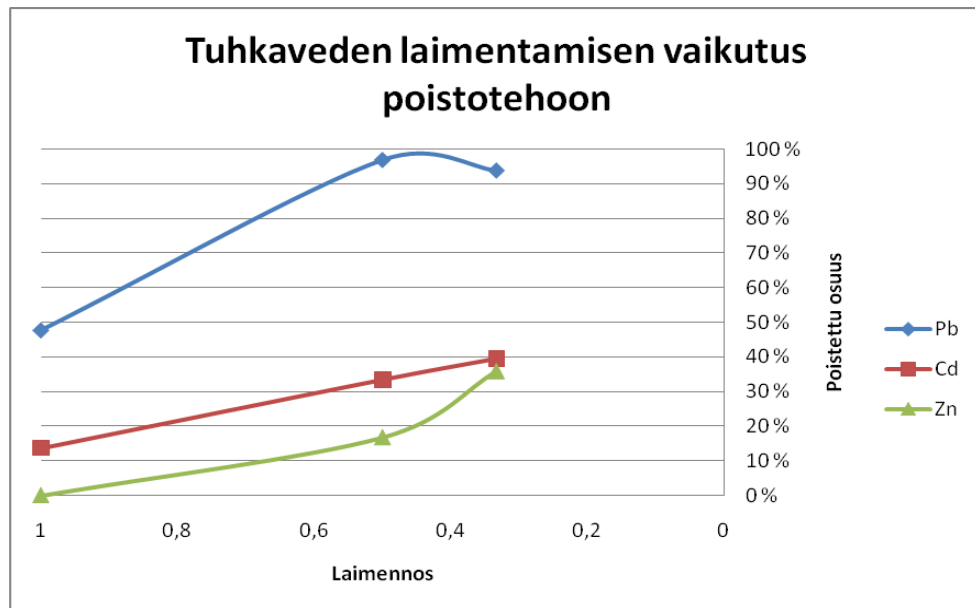
Ongelmia lisäsi näytteen olomuoto ja säilytys. Metallit saostuivat ja kerääntyivät vedessä mukana olevaan kiintoaineeseen useiden kuukausien aikana. Tästä syystä ei saatu pysyviä pitoisuustasoja, vaan arvot vaihtelivat käytännössä jokaisen kokeen kohdalla.

7.4 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Tehdyissä kokeissa huomattiin Limen toimivan vaihtelevalla menestyksellä. Ensimmäisissä kokeissa huomattiin rautalisäyksen aiheuttavan tutkittavien metallien poiston heikentyneen, luultavasti koska Lime sitoi ylimääränä olevaa rautaa. Käsittelyssä tuhkavedessä 100 mg Lime-annos todettiin vähäiseksi. Kymmenkertaistamalla annos yhteen grammaan huomattiin, että kaksinkertaisella käsittelyllä Lime toimi lyijyn ja sinkin poistossa jopa rautaylimäärässä. Kaksinkertainen käsittely lisää metallien poistoa ja mahdolliset useammat käsittelyt voisivat toimia samoin. Käsittelyjä voitaisiin toistaa, kunnes päästään haluttuihin pitoisuuksiin.

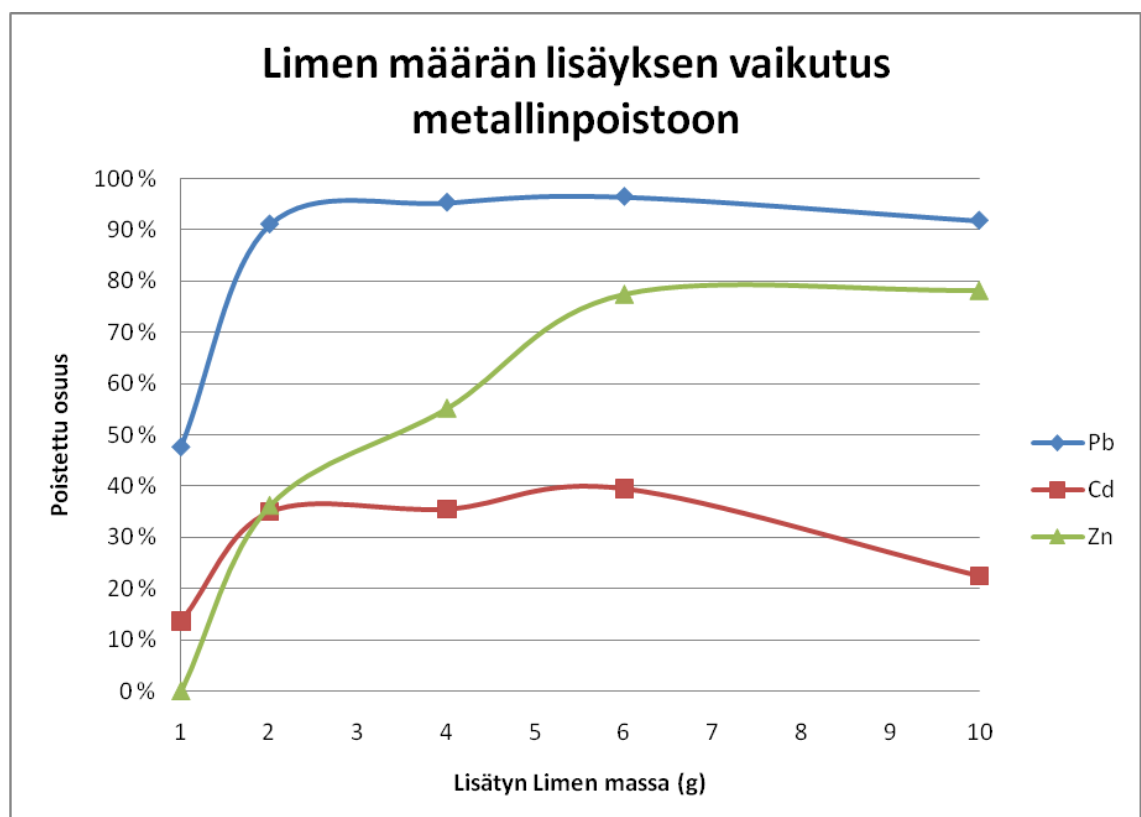
Synteettisissä liuoksissa, joissa ei ollut tutkittavien metallien kannalta häiriötekijöitä, kuten muita metalleja, Lime toimii huomattavasti paremmin kuin esimerkiksi kokeissa käytetyssä tuhkavedessä.

Laimentamalla tuhkavettä pystyttiin parantamaan saatuja tuloksia. Kuvaaja taulukon 8 tiedoista on kuvassa 4.



Kuva 4. Tuhkaveden laimentamisen vaikutus poistotehoon

Koska laimentamalla joudutaan käyttämään suurempia määriä vettä, on se ympäristölle haitallisempaa kuin Limemäärän lisääminen. 100 ml:lle tuhkevettä todettiin optimin olevan noin 6 grammaa tutkittujen metallien kohdalla. Kuvaaja taulukon 7 tiedoista on kuvassa 5.



Kuva 5. Limen määrän lisäyksen vaikutus metallinpoistoon

Parhaiten Lime poistaa liuoksesta lyijyn, jopa yli 95 %, sinkkiä saadaan erotettua noin 80 % ja kadmiumin pitoisuutta saatiin vähennettyä noin 40 %.

Regeneraatiokokeissa huomattiin, että metalleja saadaan irroitettua Limestä liuottamalla happamassa liuoksessa. Regeneraatiokokeisiin tarvittaisiin kuitenkin lisää aikaa, eikä niitä voitu suorittaa tähän työhön. Suosittelen lisätutkimuksia aiheesta.

8 Yhteenveto

Tämän insinööritoiminnan päämääränä oli selvittää, pystyykö Limeä käyttämään jätteenpoltosta syntyvän tuhaveden puhdistamiseen raskasmetalleista, joista tässä tapauksessa tutkittiin lyijyä, kadmiumia ja sinkkiä. Lisäksi pyrittiin etsimään paras tapa käyttää Limeä kyseisessä tarkoituksessa.

Oppimismielessä ja yleisenä tietona työhön on kerätty tietoa Limen metallien sitomisen kemiallisesta reaktiosta, hieman tämänhetkisistä metallien erotusmenetelmistä, tutkimuksen kohteena olevista raskasmetalleista ja niiden ympäristövaikutuksista sekä tutkimuksessa käytetyistä analyysimenetelmistä.

Tutkimuksissa selvitettiin käytännön laboratoriokokeilla useita hyödyllisiä asioita, kuten metallien poiston häiriöherkkyyttä raudan lisäämisellä, usean Lime-käsittelyn hyötyjä, Limen optimimäärää metallien poiston maksimoimiseksi, pH:n vaikutusta reaktioon, tutkittavien näytteiden laimentamisen vaikutuksia Lime-käsittelyyn sekä mahdollisuutta Limen regenerointiin.

Tähän työhön tehdyistä kokeista kerättiin myös tärkeää tietoa, jota ei tuoda esille tässä työssä, koska kyseinen informaatio ei sisälly työn aiheeseen. Esimerkiksi pyrittiin selvittämään missä järjestyksessä metallit sitoutuvat Limeen. Koska Limen käyttäytymisestä ei ollut paljoa aiempaa tietoa, aiheutui joitain ennalta arvaamattomia ongelmia työn toteutuksessa. Ongelmista on kerrottu aikaisemmin kohdassa 7.3. Tekemäni kokeet olivat ensimmäiset Limellä tehdyt kokeet näytteiden kanssa, mikä toi

tärkeää tietoa jatkotutkimuksen suunnitteluun. Kehitystyö jatkuu minun tekemäni työn jälkeen.

Tutkimusten perusteella 100 ml:lle tuhkevettä, jossa on tuhkaa 0,1 kg/l, optimimäärä Limeä tutkittujen metallien poistoon on noin 6 grammaa. Toistetut Lime-käsittelyt lisäävät poistettujen metallien osuutta, ja ne voisivat olla käytännössä toimiva keino saavuttaa haluttu metallipitoisuus. Kertäkäsittelyllä Lime poistaa liuoksesta lyijyä yli 95 %, sinkkiä noin 80 % ja kadmiumia 40 %.

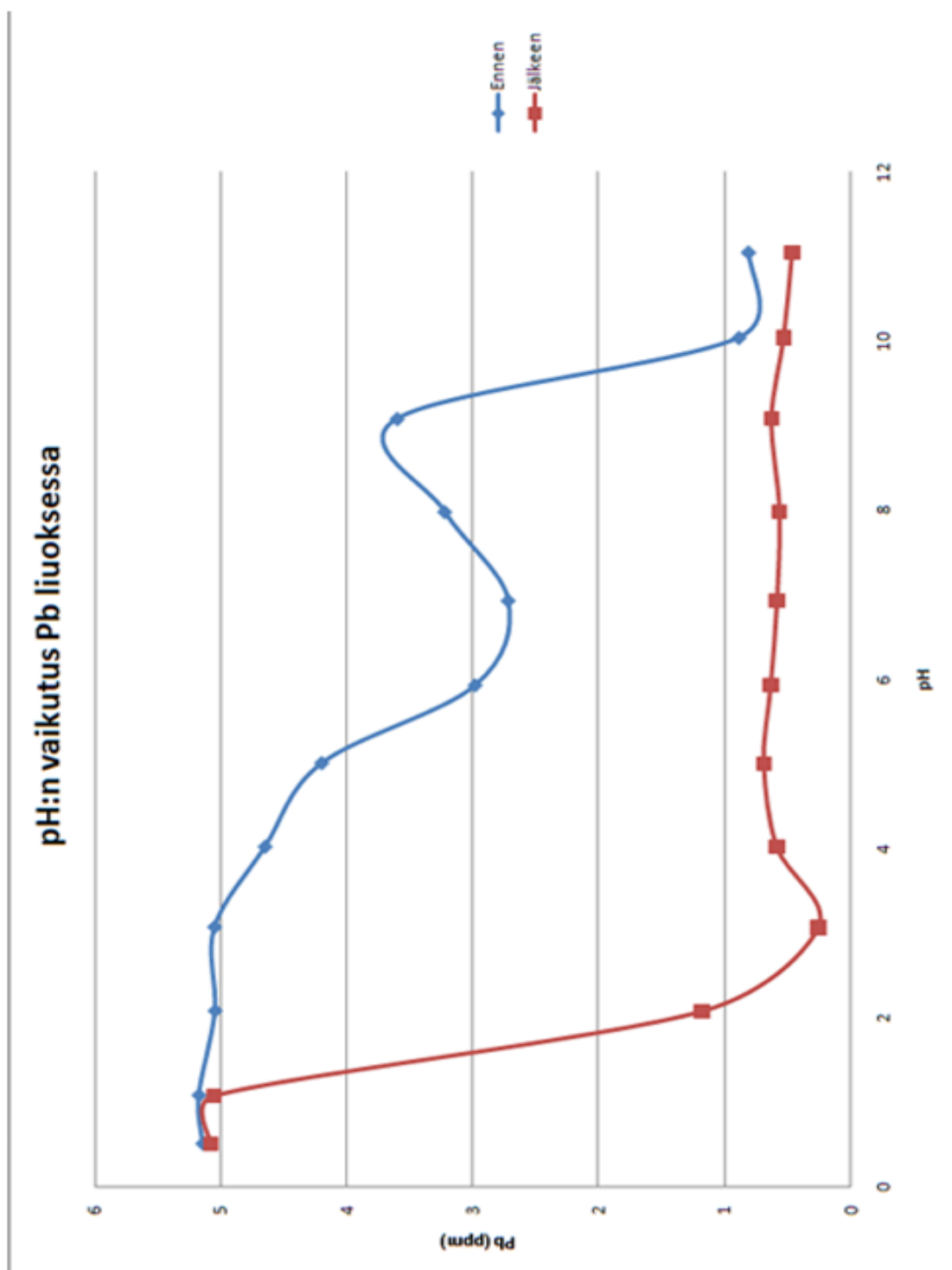
Ajan puitteissa regeneraatiokokeilut jäivät vähemmälle huomiolle. Tehdyistä kokeista saatiin selville, että metalleja voidaan erottaa liuottamalla käytettyä Limeä happamassa liuoksessa. Suosittelen regeneraation tutkimisen jatkamista, sillä käytetyn Limen regeneraatio olisi hyödyllistä käytännössä.

Uskon, että Lime on hyvä lisä raskasmetallipitoisten jätevesien käsittelyyn. Limestä voi olla jopa ioninvaihtoprosessin korvaajaksi, joka alentaisi puhdistusprosessin kustannuksia. Käsittelyssä voitaisiin syöttää reaktoriin puhdistettavaa liuosta ja Limeä jauheena. Käsittelyn jälkeen Lime voidaan suodattaa liuoksesta esimerkiksi suodatinkankaaseen perustuvalla menetelmällä. Käsittelyssä tulee ottaa huomioon Limen sitoutuminen metalleihin ja valita sopiva materiaali putkistojen ja reaktorin valmistukseen, sillä Lime päällystää metallipinnat.

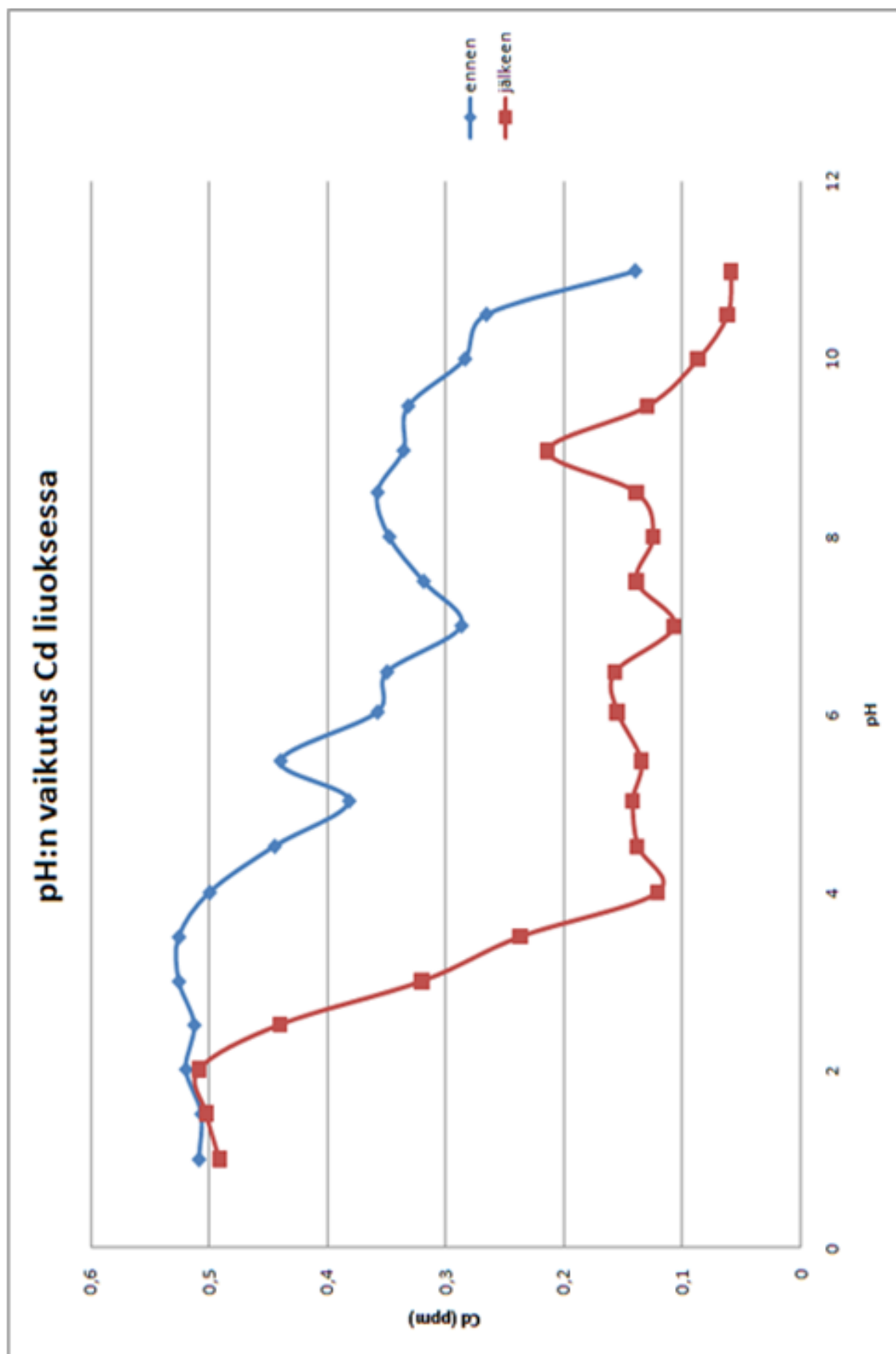
Lähteet

- 1 Peräniemi, Sirpa. 2010. Yliopistotutkija, Biotieteiden laitos, Itä-Suomen yliopisto, Kuopio. Keskustelu 17.5.2010.
- 2 Laitinen, Risto & Toivonen, Jukka. Yleinen ja epäorgaaninen kemia, 16. painos. Otatieto, 2004.
- 3 Manahan, Stanley. Environmental chemistry 6th ed, CRC Press, 1994.
- 4 Woodard & Curran. Industrial Waste Treatment Handbook. Butterworth–Heinemann, 2001.
- 5 Raskasmetallit. (WWW-dokumentti.)
<<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=39067#a0>>. 18.12.2009. Luettu 15.04.2010.
- 6 Sinkin kemikaalikortti. (WWW-dokumentti.)
<<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin1205.htm>>. 1994. Luettu 17.02.2011.
- 7 ATSDR. Public Health Statement – lead. (WWW-dokumentti.)
<<http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=92&tid=22>>. 2007. Luettu 10.05.2010.
- 8 Lyijyn kemikaalikortti. (WWW-dokumentti.)
<<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0052.htm>>. 2002. Luettu 17.02.2011.
- 9 Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A. & Hill, S. J.. An introduction to analytical atomic spectrometry. John Wiley & Sons, 1998.
- 10 ATSDR. Public Health Statement – cadmium. (WWW-dokumentti.)
<<http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=46&tid=15>>. 2008. Luettu 10.05.2010.
- 11 Kadmiumin kemikaalikortti. (WWW-dokumentti.)
<<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0020.htm>>. 2005. Luettu 17.02.2011.
- 12 ATSDR. Public Health Statement – zinc. (WWW-dokumentti.)
<<http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=300&tid=54>>. 2005. Luettu 10.05.2010.
- 13 Fosmire, Gary J.. Zinc toxicity. The American Journal of Clinical Nutrition 51/1990, s. 225-227.
- 14 Lajunen, Lauri H.J.. Atomispektrometria. WSOY, 1986.
- 15 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. Laboratorion analyysitekniikka. 5., uudistettu painos. EDITA, 2005.
- 16 Chemistry. (WWW-dokumentti.)
<<http://www.hsc.csu.edu.au/chemistry/core/monitoring/chem943/943net.html>>. 2002. Luettu 10.05.2010.

Liite 1: pH:n vaikutus Pb-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen



Liite 2: pH:n vaikutus Cd-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen



Liite 3: pH:n vaikutus Zn-liuoksessa ennen Limen lisäyksen ja sen jälkeen

